

人工多座配位子を用いた金属錯体の空間配列および 特異な動的機能のプログラミング

Programming Spatial Arrangements and Specific Dynamic Functions of
Metal Complexes using Artificial Ligands with Multi-Binding Sites

塩谷 光彦 (SHIONOYA MITSUHIKO)

東京大学・大学院理学系研究科・教授



研究の概要

金属イオンの空間配列情報が精密にプログラムされた生体分子系および完全人工系多座配位子を用いた機能性金属錯体を開発し、金属イオンの配列様式に基づく特異な物性や動的機能を探った。その結果、人工 DNA による異種金属イオン配列、動的機能をもつナノカプセル、および分子ボールベアリングや分子クランク等の分子運動素子の開発に成功した。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超分子・金属イオン配列・動的機能・人工 DNA・分子運動素子

1. 研究開始当初の背景

生体高分子の高次機能が合成可能なプログラム分子素子により発現される過程は、機能性分子の重要な設計指針を与えるものとして注目されており、分子の合成・操作・観察の技術の飛躍的進歩とも相まって、ボトムアップ型物質構築の新しい原理の創出が強く望まれていた。

2. 研究の目的

本研究は、金属イオンの空間配列情報が精密にプログラムされた生体分子系および完全人工系多座配位子をデザイン・合成し、金属錯体をプログラムどおりに自己組織化させ、その配列様式に基づく特異な物性や動的機能を探ることを目的とした。本研究成果は、超分子化学、材料化学、生命化学等の学際分野を先導する革新的な物質構築原理や技術を創出することが期待された。

3. 研究の方法

(1) 分子設計と合成：分子設計プログラム(購入)・有機合成・錯体合成・生体高分子合成(DNA・ペプチド)・超分子錯体合成
(2) 構造・機能解析：NMR(多核・温度可変・軽水・緩和時間・COSY・NOESY・DOSY・EXSY)・X線結晶構造解析・EPR、MALDI および ESI-TOF 型質量分析計・pH 滴定・UV-vis(購入)・IR・ラマン・円二色性・蛍光(購入)・動(静)的光散乱・電気化学・導電性・ESR・走査型プローブ顕微鏡(AFM・STM)・電子顕微鏡(TEM・SEM)・共焦点顕微鏡・等温滴定熱量計

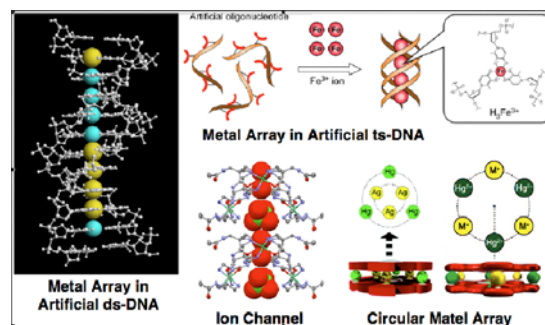
4. 研究の主な成果

「Array」「Space」「Motion」の三つのキーワードのもとに、以下に示す業績を達成した。

(1) 金属イオンの配列制御

生体高分子が配列情報を制御できる構造特性を有していることを活かし、人工 DNA や人工ペプチドを用いて同種・異種多核金属錯体(Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , etc)を構築した。これらの結果は、少数のビルディングブロックの配列制御により多くの物質や情報をつくる生体系プロセスを、人工系で実現したものである。

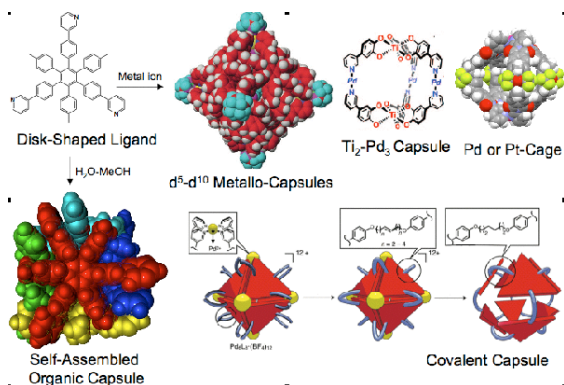
また、ディスク状多座配位子を用いて、1 価および 2 価の金属イオンを同心円状に階層的に並べたり、同一円周上に交互に配列することに成功した。金属イオンの配列を、金属イオン間の静電反発を利用して制御できることを示した。



(2) 自己集合性中空錯体の動的化学

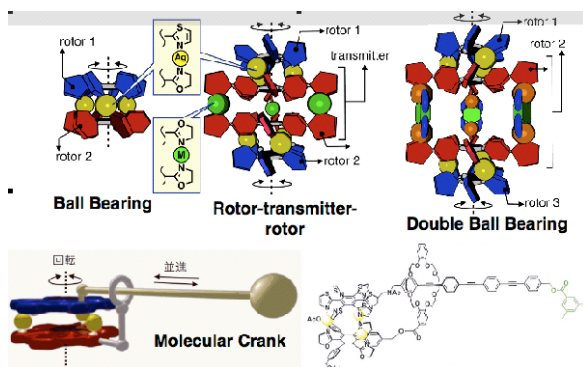
金属イオンと配位子の比や、添加する酸-塩基の比を変えることにより、自己集合性中空錯体の構造変換(capsule \leftrightarrow cage, ring \leftrightarrow cage)が可能になった。例えば、前者の構造変換は、ゲスト分子の包接能や蛍光特性の著しい変化を

伴うため、センサー機能を持つ分子コンテナに展開できるだろう。また、カプセル錯体を鋳型とする有機カプセルの合成、カプセル内の位置選択的の化学修飾、静電相互作用に基づくかご型錯体内の金属クラスター包接にも成功した。



(3) 分子機械の構築：運動の伝達と変換

異なる2種類のディスク状配位子が3個のAg⁺イオン上の配位子交換とフリップ運動により相対的に回転する、分子ボールベアリングの開発に成功した。また、複数の同種・異種の分子運動素子を分子内に配列した、1) 二つの回転部位がトランスミッターを介して相関するローター・トランスミッター・ローター、2) 二つの回転部位がほぼ独立に回転するダブルボールベアリング、3) 分子ボールベアリングと直進部位としての crown ether 型ロタキサンを連結した分子クランクを構築した。回転運動の方向制御などの課題は残っているものの、ナノスケールの運動伝達と変換が可能になり、分子運動システム設計の重要な指針を与えた。



5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

人工 DNA による異種多核金属配列、構造変換機能を有するナノカプセル、分子ボールベアリングを基盤とする運動伝達システムは、いずれも世界で初めての例である。これらの結果は、国際学会の基調講演(8件)や招待講演(34件)に発表され高く評価された。

6. 主な発表論文

- (1) S. Hiraoka, **M. Shionoya**, 他 1 名, Heterotopic Assemblage of Two Different Disk-Shaped Ligands through Trinuclear Silver(I) Complexation: Ligand Exchange-Driven Molecular Motion, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1214-1218 (2004), highlighted in *Nature*.
- (2) S. Hiraoka, **M. Shionoya**, 他 1 名, A Molecular Ball Bearing Mediated by Multi-Ligand Exchange in Concert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3814-3818 (2004).
- (3) S. Hiraoka, **M. Shionoya**, 他 2 名, Quantitative Dynamic Interconversion between Ag(I)-Mediated Capsule and Cage Complexes Accompanying Guest Encapsulation/Release, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2727-2731 (2005).
- (4) K. Tanaka, **M. Shionoya**, 他 5 名, Programmable Self-Assembly of Metal Ions in Artificial DNA, *Nat. Nanotechnol.* **1**, 190-194 (2006), highlighted in *Nature*.
- (5) S. Hiraoka, **M. Shionoya**, 他 1 名, 3 nm-Scale Molecular Switching between Fluorescent Coordination Capsule and Nonfluorescent Cage, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5300-5301 (2007).
- (6) S. Hiraoka, **M. Shionoya**, 他 3 名, Ranging Correlated Motion (1.5 nm) of Two Coaxially Arranged Rotors Mediated by Helix Inversion of a Supramolecular Transmitter, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9089-9098 (2008), highlighted in *Science*.
- (7) S. Hiraoka, **M. Shionoya**, 他 2 名, A Self-Assembled Organic Capsule Formed from the Union of Six Haxagram-Shaped Amphiphile Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14368-14369 (2008).
- (8) K. Tanaka, **M. Shionoya**, 他 2 名, Discrete Self-Assembly of Iron Ions inside Triple-Stranded Artificial DNA, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 1081-1084 (2009).
- (9) S. Hiraoka, **M. Shionoya**, 他 2 名, Template-Directed Synthesis of a Covalent Organic Capsule based on a 3 nm-Sized Metallo-Capsule, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11646-11647 (2009), highlighted in *Nat. Chem.*
- (10) S. Hiraoka, **M. Shionoya**, 他 2 名, A Molecular Double Ball Bearing: An Ag^I-Pt^{II} Dodecanuclear Quadruple-Decker Complex with Three Rotors, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 1669-1673 (2010).

ホームページ

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/bioinorg/index.html>